

un *charbon virulent*. Les cultures des mucosités trachéales ont donné le *Bacille pyocyanique* avec tous ses caractères de couleur et d'odeur.

Puisque les animaux inoculés en même temps et dans les mêmes conditions n'ont pas succombé au charbon, il est légitime d'attribuer la cause de la mort de ce Chat à la *bronchite pyocyanique* dont il était atteint et qui a favorisé l'infection charbonneuse.

On sait que, dans le cours d'une épidémie, ce sont les individus affaiblis par une cause quelconque qui sont plus spécialement atteints. Pour lutter contre leurs Microbes ou leurs toxines, l'organisme met en jeu le fonctionnement des tissus qui ont la propriété de sécréter des substances bactéricides ou antitoxiques. On comprend que si la fonction est troublée par une maladie intercurrente, ou par une cause d'affaiblissement antérieure, l'infection puisse se développer plus facilement. Cela est si vrai que chez des animaux réfractaires un trouble physiologique même léger diminue la résistance; ces animaux se trouvent alors dans les mêmes conditions que les animaux sensibles. Chez les animaux réfractaires comme chez les animaux sensibles, c'est probablement le même mécanisme qui provoque les réactions défensives. Seulement, chez les premiers, il fonctionne d'une manière beaucoup plus active, *surtout au moment même de l'infection*. Ce n'est pas tant à la préexistence dans le sang de substances antagonistes qu'à leur augmentation brusque et rapide sous l'influence des microbes qu'est due la protection de l'organisme. Aussi la quantité plus ou moins grande de substances bactéricides dans le sang des animaux réfractaires, leur absence même, ne me semble pas pouvoir être invoquée comme un argument péremptoire contre une explication humorale de l'immunité.

*SUR LE RENDEMENT DE LA TRANSFORMATION DES CARBONATES D'AMMONIUM
EN URÉE,*

PAR M. L. BOURGEOIS.

Tout le monde sait que l'urée $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2$ n'est autre chose que la carbamide ou amide de l'acide carbonique supposé hydraté; elle dérive donc du carbonate neutre d'ammonium $\text{CO}(\text{OAzH}^1)^2$ par perte de deux molécules d'eau. Chauffée avec de l'eau en tube scellé vers 130 degrés, elle régénère, comme l'a fait voir autrefois Pelouze, le carbonate neutre d'ammonium ou plutôt ses produits de décomposition, c'est-à-dire des carbonates acides et de l'ammoniaque libre. La même transformation s'effectue aussi à froid, mais alors l'intervention de forces étrangères est nécessaire; c'est dans ce sens qu'agit l'uréase, produit de sécrétion des ferments urinaires. Or, pour des acides autres que l'acide carbonique, on peut effectuer directement,

par l'action de la chaleur à sec, le passage inverse du sel ammoniacal à l'amide : c'est ainsi que la calcination modérée de l'acétate ou de l'oxalate d'ammonium engendre respectivement l'acétamide ou l'oxamide. L'urée jouit effectivement de la même propriété; c'est ce qu'a très bien fait voir M. Basaroff, il y a déjà près de trente ans.

M. Al. Basaroff, dans une note intitulée « Production directe de l'urée en partant de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque »⁽¹⁾, avait observé que, si l'on chauffe de 130 à 140 degrés en tube scellé du carbamate d'ammonium ou simplement du carbonate d'ammonium commercial, une partie du sel se convertit par voie de déshydratation en urée, la réaction se trouvant limitée par la réaction inverse décrite plus haut. Il n'indique pas la proportion numérique de l'urée engendrée dans ces circonstances, annonçant seulement qu'il s'en produit des quantités assez notables⁽²⁾. J'ai répété, il y a quelques années, les expériences de M. Basaroff sur le sesquicarbonate d'ammonium du commerce⁽³⁾ et, opérant dans des tubes de faible diamètre, j'avais trouvé que la quantité d'urée formée atteint 2.5 p. 100 du poids de carbonate employé. Ce qui gêne particulièrement lorsqu'on veut effectuer ces essais, c'est la mise en liberté du gaz anhydride carbonique due à la transformation d'une très notable proportion de carbonate acide d'ammonium en carbamate, lequel se convertit à son tour partiellement en urée. La pression s'élève beaucoup dans les tubes et détermine l'explosion de presque tous. De légères modifications au mode opératoire, que j'ai l'honneur de soumettre à l'assemblée, m'ont permis de vaincre ces difficultés et d'atteindre des rendements plus rémunérateurs que celui dont je viens de parler.

Des tubes de verre, du diamètre et de l'épaisseur de parois habituels, sont remplis aux trois quarts de sesquicarbonate d'ammonium commercial⁽⁴⁾ réduit en poudre grossière, et étirés en pointe capillaire qu'on ferme à la lampe; on les chauffe alors vers 130 degrés pendant six heures environ seulement. Après refroidissement, on voit que le sel qui avait fondu en donnant une liqueur limpide s'est pris en masse cristalline, on ouvre à la lampe la pointe de chaque tube en prenant les précautions d'usage; il s'échappe de grandes quantités d'anhydride carbonique. On referme la pointe et l'on

⁽¹⁾ *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 204; *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. X, p. 250.

⁽²⁾ Ich habe soeben gefunden, dass auch das käufliche feste Kohlensäures Ammoniak, beim Erhitzen auf 130 bis 140° C., ziemlich reichliche Mengen reines Harnstoffes liefert.

⁽³⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. VII, p. 48.

⁽⁴⁾ Le carbonate était non effleuré et sentait fortement l'ammoniaque; il était volatil au bain-marie sans laisser de résidu appréciable, c'est-à-dire qu'il ne renfermait ni sels minéraux, ni urée; son titre alcalimétrique correspondait à 80.4 p. 100 de carbonate neutre $\text{CO}^2(\text{AzH}^2)^2$.

chauffé de nouveau pendant six heures comme précédemment. On renouvelle un certain nombre de fois sur chaque tube la même série d'opérations; à chaque fois qu'on ouvre la pointe d'un tube, la quantité d'anhydride carbonique expulsée diminue et, après cinq ou six séances de chauffage, on n'observe plus de dégagement gazeux lors de l'ouverture de la pointe. On ouvre alors définitivement les tubes, on dissout leur contenu dans l'eau à une douce chaleur et toutes les eaux de lavage sont évaporées au bain-marie dans une capsule jusqu'à siccité. Tout le carbonate non transformé, ainsi que le carbamate préexistant ou ayant pris naissance dans la réaction est alors volatilisé et le résidu est formé d'urée (avec une trace de ses produits de décomposition tels que biuret); on la fait recristalliser aisément dans l'alcool méthylique ou éthylique. Pour établir les rendements donnés ci-dessous, on s'est assuré qu'une quantité donnée d'urée, étant dissoute dans une solution de carbonate d'ammonium, se retrouve inaltérée lorsqu'on évapore la solution au bain-marie.

Les rendements en urée pour cent parties de sesquicarbonate d'ammonium sont assez variables d'un tube ou d'un groupe de tubes à l'autre; j'ai obtenu une série de nombres s'échelonnant entre 3.20 et 9.52; on peut admettre en moyenne à peu près 6 p. 100. La quantité totale d'anhydride carbonique expulsé s'élevait à 10-12 p. 100 du carbonate.

Le bicarbonate d'ammonium, obtenu par efflorescence à l'air du sesquicarbonate, fournit de moindres rendements en urée, soit 2.5 à 2.9 p. 100.

J'ai expérimenté également, à l'exemple de M. Basaroff, sur le carbamate d'ammonium $\text{COAzH}^2.\text{OAzH}^4$; ce sel était préparé en faisant arriver au sein de l'alcool méthylique à 98 p. 100 des gaz ammoniac et anhydride carbonique desséchés. Il se fait un dépôt de belles lamelles rhomboidales qu'on essore rapidement à la trompe. Le sel étant mis dans des tubes scellés et chauffé pendant trente-six heures vers 130 degrés, on le voit peu à peu devenir humide et ses cristaux s'accroître au sein de leur eau-mère. On n'observe aucun excès de pression lorsqu'on ouvre les tubes, ce qui devait être, puisque le carbamate est du carbonate *neutre*, moins une molécule d'eau. Le rendement en urée est ici bien plus faible que pour le sesquicarbonate, circonstance difficile à expliquer; je l'ai trouvé de 2.6 à 3.7 p. 100 seulement.

Je rapporterai en terminant une expérience faite en plus grand sur le sesquicarbonate d'ammonium. M. Grimaux ayant bien voulu mettre à ma disposition un autoclave en acier très résistant de 1 litre de capacité, j'y ai chauffé au bain d'huile vers 130 degrés une quantité de 600 grammes de sesquicarbonate en procédant, comme il a été dit, par chauffages successifs et évacuant les gaz entre chacun d'eux. L'opération terminée, le contenu a été repris par l'eau, mais, contre toute attente, le métal avait été notablement attaqué par l'acide carbonique du sel et les liqueurs renfermaient beaucoup de carbonate ferreux dissous à la faveur du carbonate d'ammo-

nium. On a évaporé le tout à sec au bain-marie, ce qui a rendu la totalité du fer insoluble à l'état de peroxyde (70 grammes) et la masse pulvérisée a été épuisée par l'eau; la liqueur filtrée a été évaporée de nouveau et l'urée recristallisée dans l'alcool méthylique. Le poids d'urée pure ainsi obtenue s'est élevé à 45 gr. 3, ce qui donne un rendement de 7.55 p. 100. Si l'on voulait répéter cette expérience et qu'on ne disposât pas d'un appareil doublé de platine, il conviendrait peut-être de donner la préférence à un autoclave de cuivre ou de bronze. Je me suis en effet assuré que de la tournure de cuivre chauffée en vase clos avec du carbonate d'ammonium n'est nullement attaquée en l'absence d'air. Un appareil doublé de nickel en couche un peu épaisse rendrait les meilleurs services.

En faisant passer dans un grand appareil de ce genre une molécule d'anhydride carbonique et deux molécules d'ammoniaque, ces deux produits étant pris secs et liquéfiés, tels que les fournit aujourd'hui l'industrie, chauffant l'autoclave, après l'avoir fermé, etc., on disposerait d'un procédé pour faire l'urée sur une grande échelle. Mais on possède d'autres bonnes méthodes synthétiques et l'urée est dénuée d'applications industrielles.
